

Образованием H₃PO₄ объясняется снижение рН исследуемых растворов и увеличение скорости коррозии стали в растворах полифосфатов марганца и цинка с ростом их концентрации.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ингибирующие свойства полимерных стеклообразных фосфатов, также как и механизм их действия, в значительной мере определяются составом и структурой стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Робинсон Д. С. Ингибиторы коррозии. М.: Мир., 1983. 271 с.
2. Брегман Дж. Ингибиторы коррозии. М.-Л.: Мир., 1966. 311 с.

*Олег Юльевич ФИШБЕЙН —
старший научный сотрудник
лаборатории химии фосфорных
удобрений Института химических наук
им. А. Б. Бектурова (г. Алматы),
кандидат химических наук*

УДК 546.186+620.193.15

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УЛЬТРАФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ПРИ ИХ МОДИФИЦИРОВАНИИ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИМИ ОКСИДАМИ

АННОТАЦИЯ. Исследованы особенности синтеза, структура и свойства поли-, ультра- и силикополифосфатов кальция в системе CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂-P₂O₅. Иссле-

дования кинетики растворения и гидролиза показали, что наибольшей растворимостью обладают составы с $R=0,8$.

The peculiarities of synthesis, structure and properties poly-, ultra- and silicopolyphosphates of calcium in the system $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ are investigated. The investigation of the dissolving kinetics and hydrolysis of the receivable models revealed that that velocity of these processes is maxim for the compound with $R=0,8$.

Благодаря уникальным характеристикам, обусловленным особенностями строения и функциональными зависимостями важнейших свойств от состава, структуры и способов получения, полимерные фосфаты представляют собой не только интереснейшие модельные объекты неорганической и физической химии оксосоединений, но и являются одними из основных компонентов при производстве удобрений пролонгированного действия, ингибиторов, СОЖ, антипиренов, сорбентов, моющих средств и т. д. Более глубокое понимание вопросов химических и фазовых превращений исходных соединений при реализации предлагаемых технологий в совокупности с решением проблем направленного синтеза полимерных форм фосфатов может открыть самые разнообразные возможности их наиболее эффективного использования в той или иной отрасли промышленности.

Модифицирование полимерных фосфатов оксидами различных металлов, и в особенности стеклообразующими, приводит к кардинальному изменению их структуры, а, следовательно, и свойств. Наиболее сложные и интересные перестройки фосфатного аниона происходят при добавке оксидов кремния, алюминия и железа к стеклам ультрафосфатного состава ($R < 1$). Так, при синтезе силикополифосфатов на основе ультрафосфата кальция и оксида кремния установлено, что в процессе термообработки как самого полифосфата, так и его смеси с оксидом кремния происходит выделение некоторого количества оксида фосфора (V) в газовую фазу, которое зависит от R и от содержания оксида кремния в смеси. С ростом R величина потерь оксида фосфора (V) в газовую фазу уменьшается, что особенно заметно в области $R=0,4-0,7$. При введении оксида кремния в состав ультрафосфатов в области $R=0,6-0,9$ при низком содержании оксида кремния выделение P_2O_5 в газовую фазу вначале возрастает, затем, после максимума снижается, и в области концентрации 6-8 мол.% и выше масса образцов практически не меняется (рисунок 1, а).

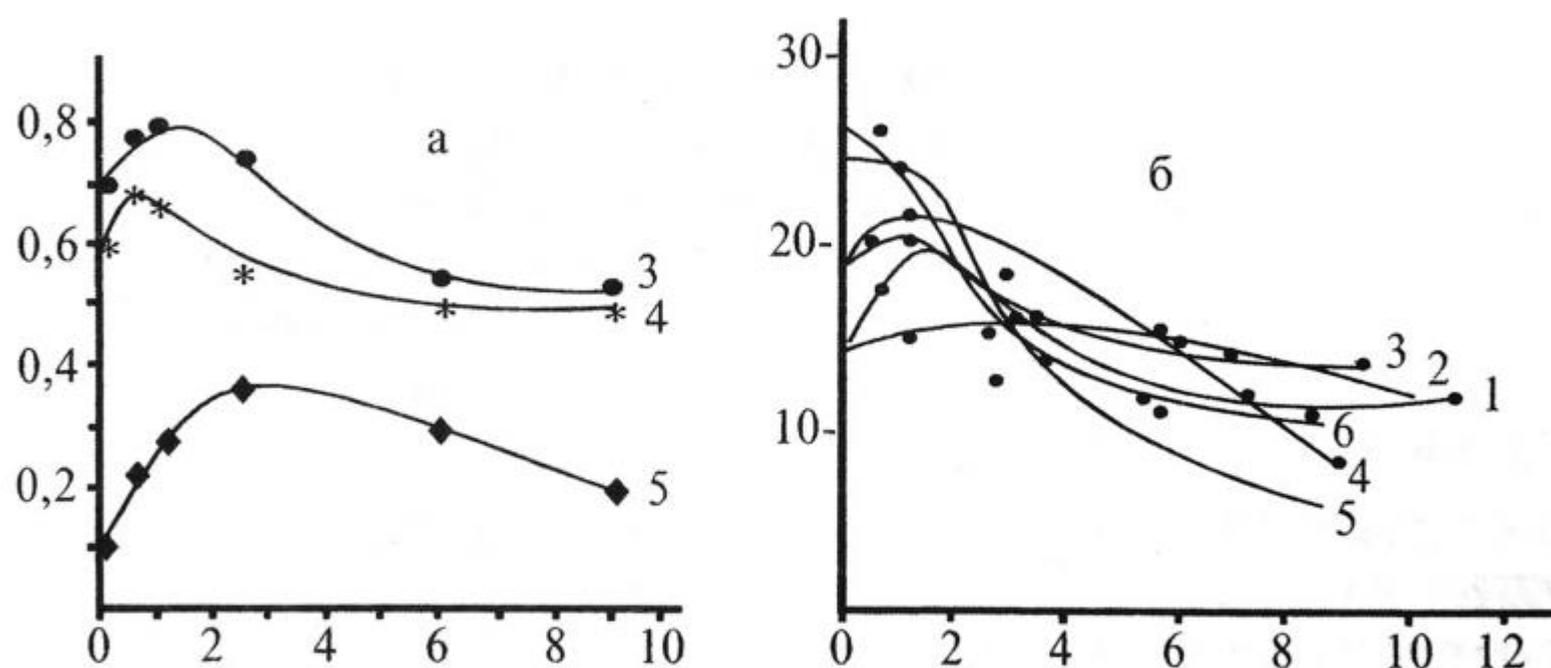
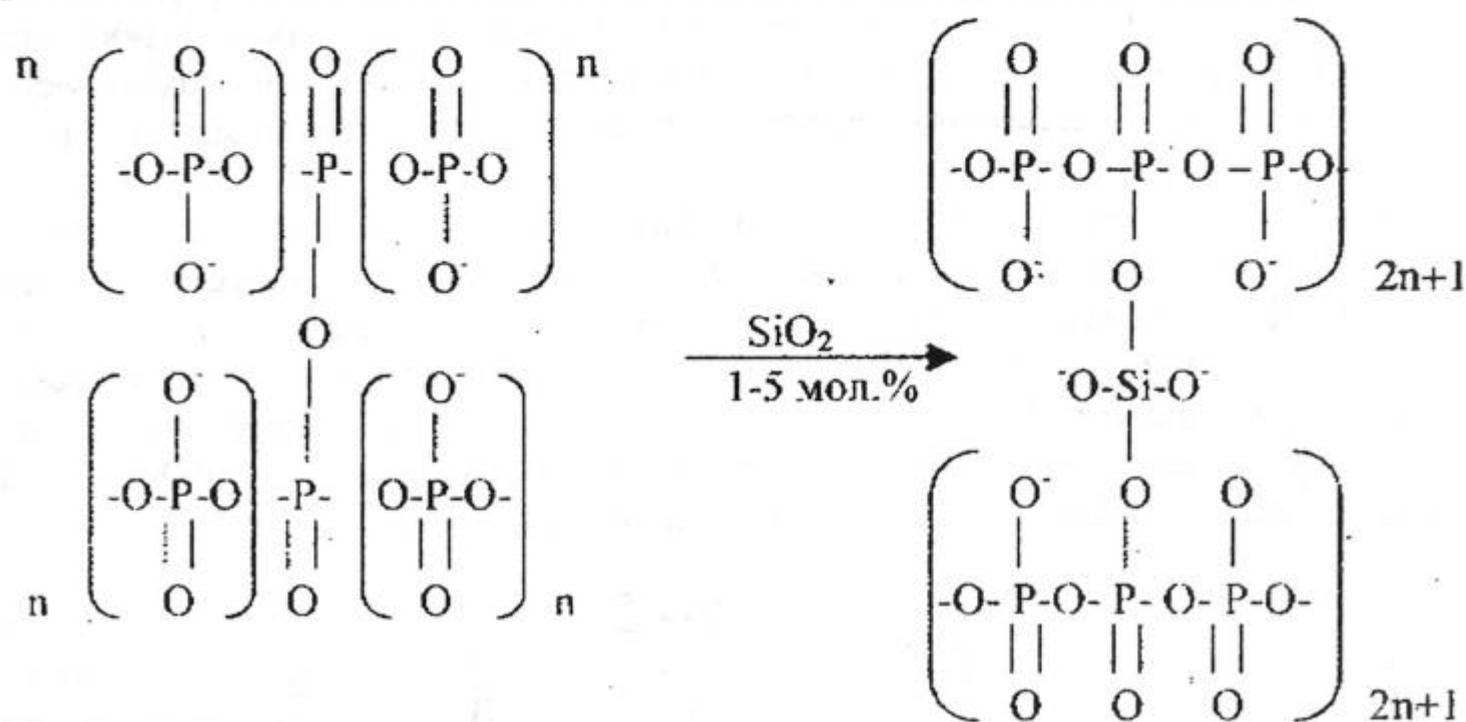


Рис. 1. Зависимости потерь P_2O_5 (а) и средней степени полимеризации (б) от содержания SiO_2

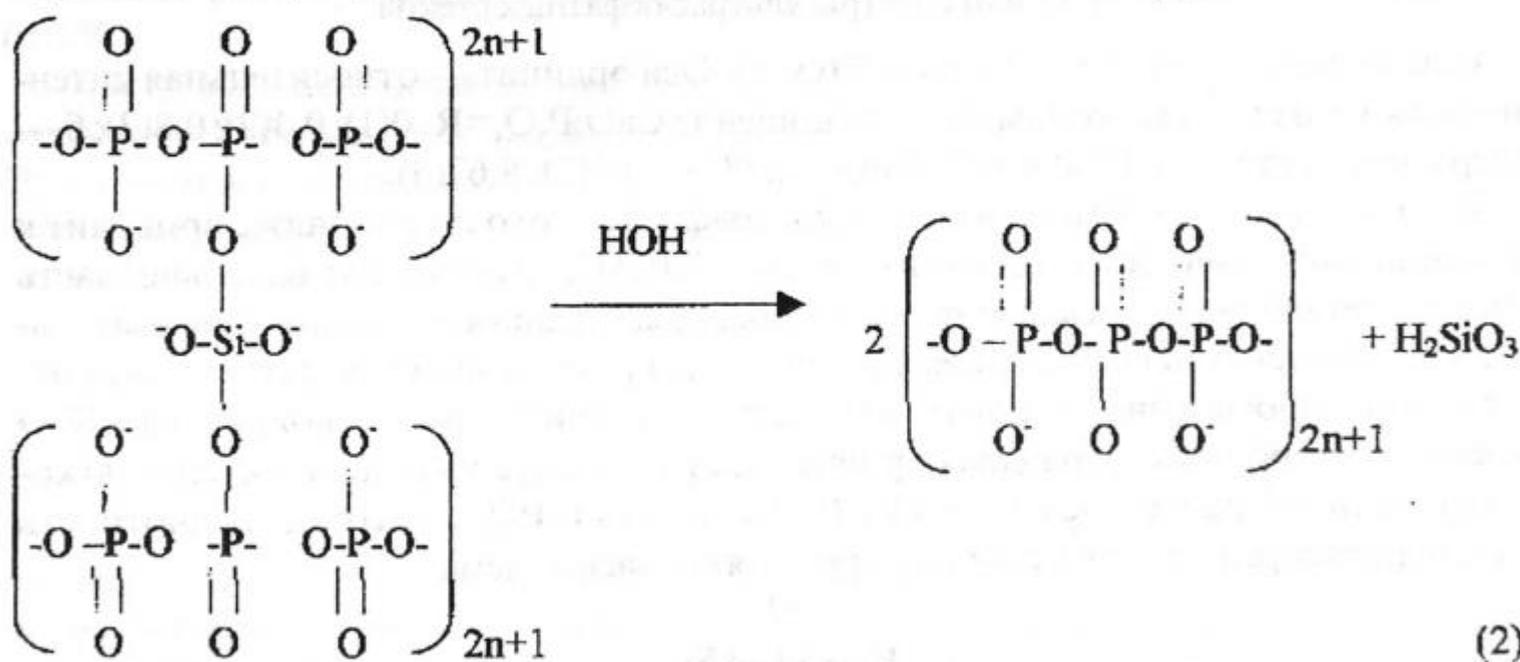
Оси абсцисс — содержание SiO_2 в стеклах (мол.%). Оси ординат: а — потери P_2O_5 (отн.%), б — V/n . Обозначения кривых: $R=$: 0,4(1); 0,5(2); 0,67(3); 0,75(4); 0,86(5), 0,9(6).

Интересно отметить, что аналогичный характер кривых наблюдается и для зависимостей длин цепей анионов в растворах синтезированных фосфатов. Кривые изменения средней степени полимеризации исследуемых ультрафосфатов в зависимости от количества введенного оксида кремния имеют явно выраженный экстремальный характер (рисунок 1, б). Очевидно, что причина таких сложных изменений свойств от состава одинакова и кроется в структурных превращениях ультрафосфатов при введении в них оксида кремния. В целом, добавки оксида кремния к полифосфатам различного состава должны оказывать деполимеризирующее влияние [1],



что и проявляется при концентрациях модификатора свыше 1-5 мол.%. Механизм же действия малых добавок оксида кремния, по нашему мнению, может сводиться к следующему: модификатор, в первую очередь, взаимодействует с точками разветвления — самыми активными структурными единицами исходных ультрафосфатов. При этом образующиеся Si-O-P связи лишают точки разветвления их структурных особенностей, и они превращаются в обычные срединные группы полифосфатных фрагментов.

При растворении образца гидролиз этой сложной силикофосфатной структуры идет уже не по точкам разветвления, как это известно из литературных данных, с образованием фосфорной кислоты и полифосфатных анионов [2], а по связям Si-O-P.



В результате в растворе должны появляться гель кремниевой кислоты и полифосфатные цепи почти вдвое длиннее, чем в исходном ультрафосфатном стекле, количество которых увеличивается по мере взаимодействия точек разветвления с оксидом кремния и переводом их в срединные группы, о чем свидетельствуют результаты

анализа ЯМР-спектров водных растворов синтезированных силикофосфатов. Реакции (1) и (2) находятся, очевидно, в динамическом равновесии, сдвиг которого в ту или другую сторону определяется структурой R ультрафосфата и количеством введенного оксида кремния. Этими же факторами определяется положение максимумов на кривых зависимостей состав-свойство исследуемых ультрафосфатных стекол (рисунок 1).

Сложным характером взаимодействия оксида кремния с ультрафосфатами кальция объясняется и экстремальный характер кривых потерь оксида фосфора (V) в газовую фазу (рисунок 1, а). В области малых концентраций оксида кремния рост длины цепи фосфатных фрагментов приводит к снижению их термической устойчивости, а в области высоких — в результате снижения средней степени полимеризации — устойчивость фосфатов растет.

Подтверждением предлагаемого механизма взаимодействия оксида кремния с ультрафосфатами кальция являются и результаты Раман-спектроскопии стекол. Спектры КРС фосфатных стекол характеризуются наличием двух основных колебательных полос в области $650\text{--}710$ ($\nu_s \text{PO}_4$) и $1150\text{--}1170$ ($\nu_s \text{PO}_2$). Спектры ультрафосфатов отличаются присутствием третьей полосы в области 1300 см^{-1} , отнесенной нами к симметричным валентным колебаниям связи Р-О точек разветвления ($\nu_s \text{PO}$ т. р.), так как ее интенсивность заметно растет с понижением R стекла (рисунок 2, а).

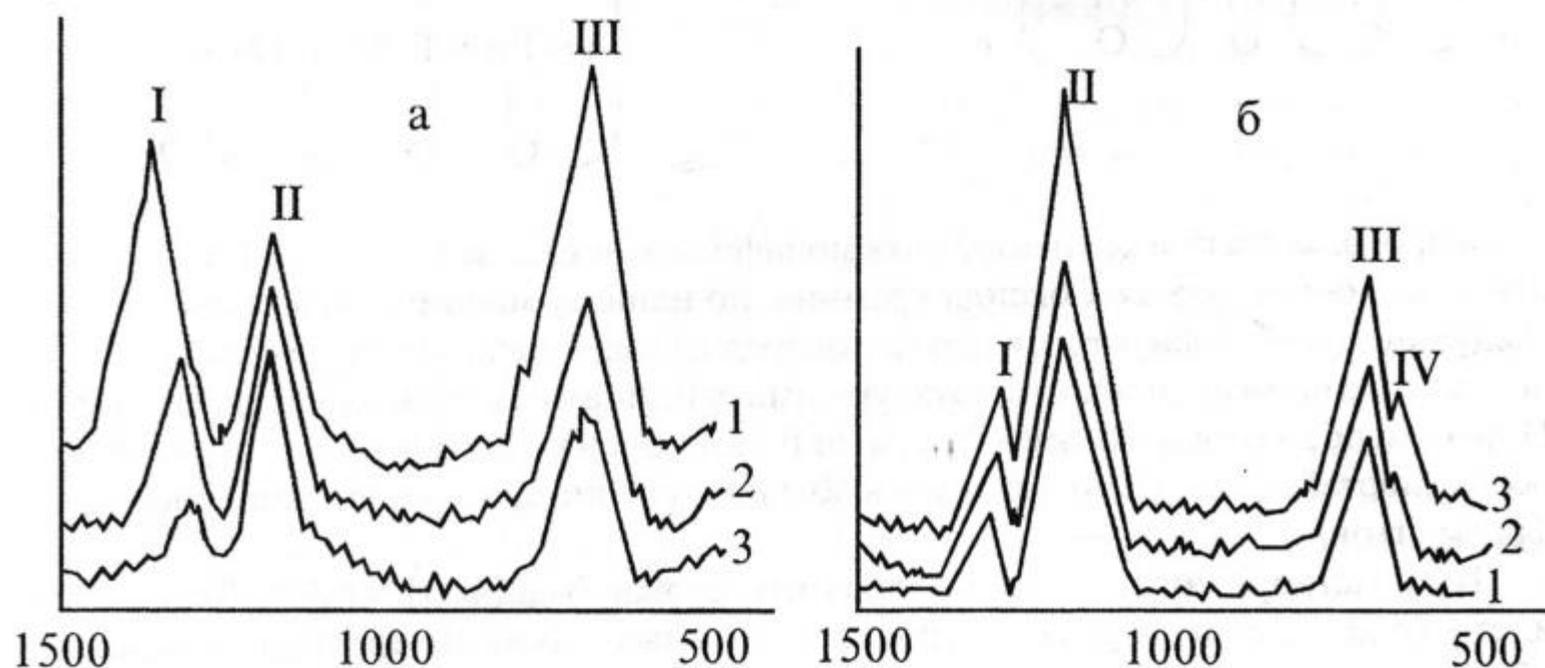
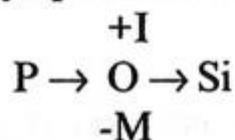


Рис. 2. Раман спектры ультрафосфатных стекол

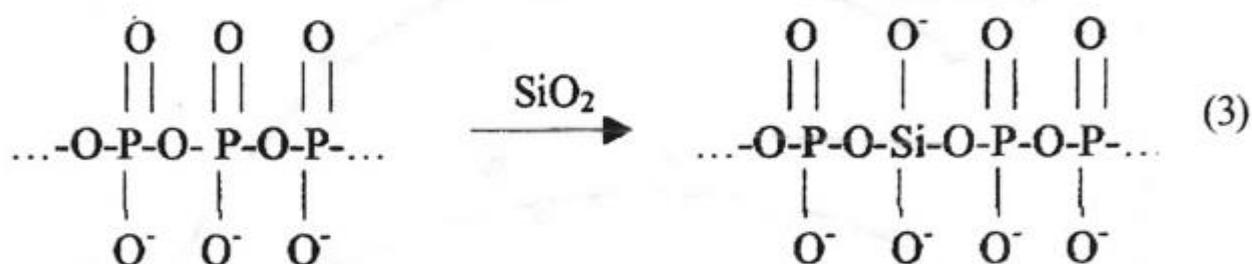
Оси абсцисс — частота колебаний (см^{-1}). Оси ординат — относительная интенсивность. Обозначения кривых: а — отношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{R} = 0(1); 0,4(2); 0,8(3)$; б — содержание в стекле с $\text{R} = 0,8$ SiO_2 (мол.%): $0(1); 5,64(2); 8,67(3)$.

Введение оксида кремния в состав ультрафосфатного стекла также приводит к снижению интенсивности полосы в области 1300 см^{-1} , то есть, действительно, часть точек разветвления трансформируется в обычные срединные группы. Доказательством взаимодействия оксида кремния с точками разветвления является также смещение этой полосы в низкочастотную область. Действительно, поскольку связь Si-O в кремнекислородных тетраэдрах прочнее и характеризуется большей степенью ковалентности по сравнению со связями Р-О в тетраэдре PO_4 , электронная плотность будет перераспределяться в сторону кремния согласно схеме:



В результате этого связь Р-О бывшей точки разветвления удлиняется и ослабляется, что и должно сопровождаться снижением частоты ее колебаний (рисунок 2, б). До концентрации 1-5 мол.% практически весь оксид кремния участвует во взаимо-

действии с точками разветвления, в связи с чем в спектрах их ультрафосфатов отсутствует полоса в области 640 см^{-1} , характеристичная для колебаний Si-O-P связи в фосфатах линейного строения. При большем содержании оксида кремния его избыток расходуется на разрыв цепочечных фрагментов в ультрафосфатной структуре, что сопровождается снижением средней степени полимеризации в растворе и образованием обычных P-O-Si связей по схеме:



Это должно привести к появлению и увеличению интенсивности полосы в области $640\text{--}643\text{ см}^{-1}$ с ростом содержания SiO_2 , что и наблюдалось в результате анализа спектров КРС синтезированных образцов (рисунок 2, б).

Таким образом, исследования особенностей синтеза и свойств ультрафосфатов кальция, модифицированных оксидом кремния, позволили выявить области оптимальных составов полученных продуктов с помощью физических методов анализа для их возможного применения. Так, соотношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ должно быть в пределах $R=0,7\text{--}0,9$, а содержание оксида кремния — $6\text{--}8\text{ мол.}\%$. Синтез данных составов протекает с минимальными потерями оксида фосфора (V) в газовую фазу, а образующиеся продукты имеют среднюю степень полимеризации равную $10\text{--}12$, которая, как известно, обеспечивает наилучшие эксплуатационные характеристики водных растворов фосфатов, используемых в качестве ингибиторов коррозии металлов, компонентов СОЖ и т. п. [3].

Как и следовало ожидать, структурные перестройки фосфатного аниона приводят к существенным изменениям свойств синтезируемых стекол. К примеру, степень гидролитической деструкции и растворимость полифосфатов (рисунок 3) от R имеют явно выраженный экстремальный характер. Так, у стекол с $R=0,5$ концентрация P_2O_5 в растворе составляет $25\text{ отн.}\%$, затем с ростом R происходит увеличение растворимости, и она достигает своего максимального значения $29,80\text{ отн.}\%$ у ультрафосфатов кальция с $R=0,75$. Дальнейшее увеличение соотношения $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ ведет к снижению растворимости, и у стекол с $R=1,33$ ее значение составляет лишь $3,05\text{ отн.}\%$.

Экстремальный характер кривой зависимости растворимости ультрафосфатов кальция от R, безусловно, связан с изменением структуры синтезированных стекол. При этом наличие максимума свидетельствует, по меньшей мере, о двух противоположно направленных процессах, связанных с вхождением в фосфатный анион точек разветвления при переходе от полифосфатов к ультрафосфатам. С одной стороны, известно, что точки разветвления при взаимодействии стекла с водой гидролизуются в первую очередь с образованием H_3PO_4 . Это, в итоге, приводит к увеличению растворимости исходного полифосфата кальция, что наблюдается в области R от 1 до $0,75$. С другой стороны, каждая точка разветвления сшивает исходные линейные полифосфатные цепи в сложную пространственную структуру. При достаточно большом количестве точек разветвления структура настолько усложняется, что доступ воды к последним становится затрудненным. В результате этого и скорость гидролиза точек разветвления, и растворимость ультрафосфатов, начиная с определенного значения R, должны снижаться. Действительно, как следует из приведенных на рисунке 3 данных, начиная с $R=0,75$ и до $0,5$, растворимость ультрафосфатных стекол падает. Если данное предположение верно, то в этой же области составов кривая зависимости выхода монофосфатного аниона (продукта гидролиза точек разветвле-

ния) от R должна быть симбатна кривой растворимости. Действительно, при $R=0,75$ концентрация P_2O_5 в растворе в форме монофосфата максимальна и падает как при повышении, так и при снижении R .

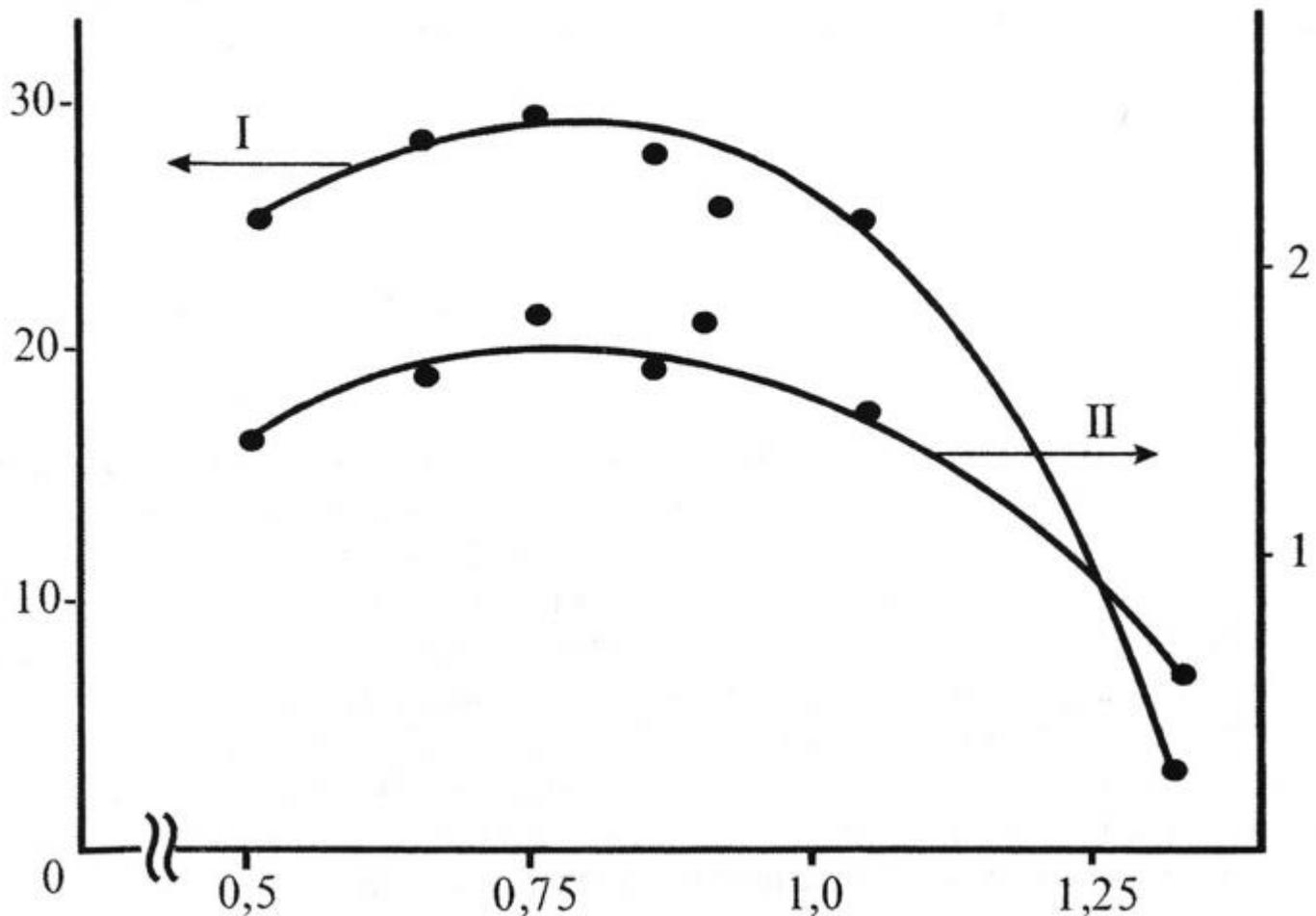


Рис. 3. Зависимости степени гидролитической деструкции и растворимости стекол от R

Ось абсцисс — R . Оси ординат — содержание P_2O_5 в растворе (отн. %). Обозначения кривых: I — содержание общей P_2O_5 ; II — содержание P_2O_5 в форме монофосфата.

Таким образом, при R от 1 до 0,7 превалирует первый процесс, и растворимость исследуемых образцов растет, а для ультрафосфатов с R от 0,7 до 0,5 второй процесс становится доминирующим, и растворимость падает. Аналогичная картина наблюдается и для зависимостей степени гидролитической деструкции от состава фосфатных стекол [4].

Еще более сложные зависимости свойств стекол при изменении их состава и структуры получены при одновременном введении нескольких модифицирующих оксидов. Так, добавки оксидов алюминия и железа, особенно алюминия, заметно снижают растворимость фосфатных стекол (рисунок 4, а). Изолинии минимальной растворимости (0,5-5. 10-5мин-1) на диаграмме практически параллельны стороне треугольника x_1x_2 , хотя и достаточно отчетливо наблюдается их смещение с минимумом у угла x_1 с максимальным содержанием оксида алюминия. Весьма вероятно, что это связано с координационным состоянием названных элементов в структуре ультрафосфатов. Известно, что оксид алюминия является амфотерным и в присутствии достаточного количества в растворе и стекле оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, в данном случае кальция, частично или полностью меняет октаэдрическую координацию на тетраэдрическую. Тем самым происходит увеличение степени связанности пространственной сетки и укрепление формирующих ее ковалентных связей Al-O-P. В результате устойчивость таких структур к гидролитическому воздействию должна расти, а их растворимость — падать, что и согласуется с полученными экспериментальными данными.

Тетраэдр $[AlO_4]$ несет на себе избыток отрицательного заряда, так как ион алюминия, имеющий степень окисления +3 окружен четырьмя отрицательно заряженными ионами кислорода. Тетраэдр $[PO_4]$, напротив, характеризуется недостатком элек-

тронной плотности вследствие того, что его центральный атом — фосфор имеет степень окисления +5. Кремнийкислородный тетраэдр $[\text{SiO}_4]$ по данным упрощенным представлениям является электронейтральным. Тогда при формировании анионной структуры ультрафосфатов наиболее вероятно, что в первую очередь с фосфоркислородными тетраэдрами будут взаимодействовать группы $[\text{AlO}_4]$, а не $[\text{SiO}_4]$ с образованием прочных ковалентных связей Al-O-P , менее подверженных гидролизу, чем связи Si-O-P . Действительно, степень гидролиза бескремниевого ультрафосфата алюминия составляет 0,1%, в то время как у ультрафосфата кальция, содержащего максимальное количество оксида кремния — 0,118. Если данное предположение верно и взаимодействие тетраэдров $[\text{AlO}_4]$ и $[\text{PO}_4]$ происходит нацело, то каждый введенный в состав ультрафосфата моль алюминия вытесняет из его пространственной сетки в полифосфатную цепь два моля оксида кремния, так как одна молекула Al_2O_3 образует два тетраэдра $[\text{AlO}_4]$, а SiO_2 — лишь один тетраэдр $[\text{SiO}_4]$. В этом случае минимальные значения K_p в двойной системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ — $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (сторона треугольника x_1x_3) должны приходиться на область, где содержание оксида алюминия в два раза ниже содержания кремния. Этот состав определяется достаточно просто, исходя из следующих уравнений:

$$\begin{cases} 6,24 \cdot x_1 = 18,22 \cdot x_3 \\ x_1 + x_3 = 1, \end{cases} \quad (4)$$

где 6,24 и 18,22 — содержание Al_2O_3 и SiO_2 в исходных компонентах смеси в мол.%, соответственно.

В результате решения этой системы уравнений область составов с минимальными величинами K_p должна находиться вблизи точки, отвечающей содержанию компонента x_3 приблизительно 15 мол.%. В действительности имеет место небольшое расхождение в экспериментальных и расчетных данных, связанное с тем, что одна молекула алюминия скорее всего вытесняет из пространственной сетки ультрафосфатов в цепь не две молекулы SiO_2 , а меньше. Увеличение компонента x_3 свыше 30% приводит к избытку SiO_2 , в результате чего растворимость синтезированных ультрафосфатов должна резко возрастать, что и наблюдается в эксперименте.

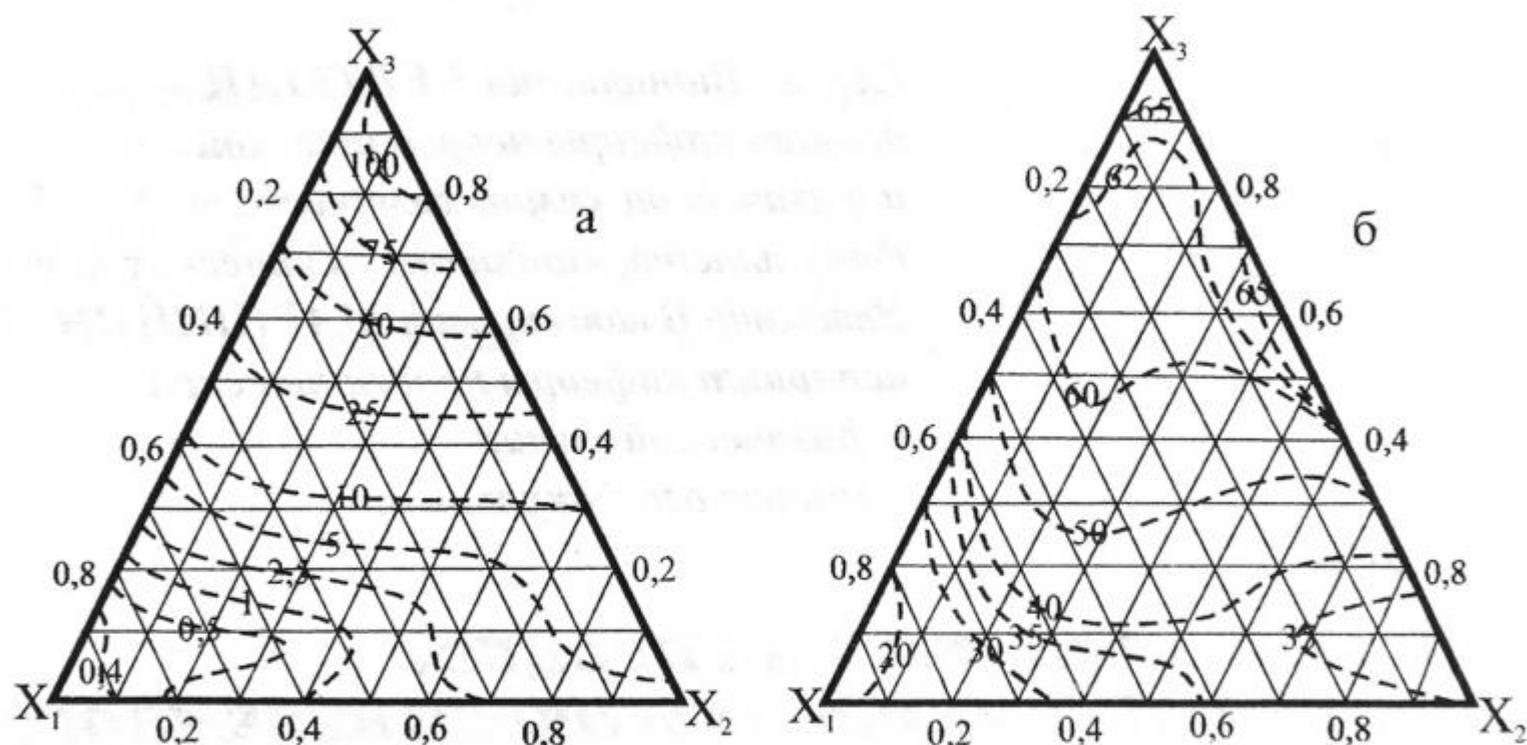


Рис. 4. Изолинии констант скорости растворения (а) и степени ингибирующего действия (б) синтезированных стеклообразных фосфатов

X_1 — стекло $0,5 \text{ CaO} \cdot 0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; X_2 — стекло $0,7 \text{ CaO} \cdot 0,04 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; X_3 — стекло $0,8 \text{ CaO} \cdot 0,4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Обозначения кривых: а — константы скорости растворения $K_p \cdot 105$, мин⁻¹; б — степень ингибирующего действия Z (%).

То же самое, хотя в несколько меньшей степени, можно отнести и к поведению оксида железа в фосфатных стеклах. При этом следует отметить, что поскольку мы имеем дело с ультрафосфатами $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 > 1$, то в результате дефицита оксида кальция (единственного полноценного модификатора в составе стекла), он, в первую очередь, будет расходоваться на координационную перестройку иона алюминия (более сильного стеклообразователя), а не железа. Тогда, вероятнее всего, ион железа будет находиться в шестикоординированном состоянии по кислороду и выполнять роль пусть слабого, но модификатора. Растворимость железосодержащих стекол должна быть в результате несколько выше по сравнению с алюминийсодержащими, что и имеет место в действительности.

Такие же треугольные диаграммы состав-свойство с помощью метода симплекс решетчатого планирования эксперимента построены и для степени ингибирующего действия фосфатов (рисунок 4, б). Из приведенных на этом рисунке данных также видно, как сильно влияют состав и структура фосфатов на важнейшие их эксплуатационные характеристики.

Таким образом, проведенные исследования показали существенное влияние состава и структуры силикополифосфатов на их важнейшие свойства. Найденные закономерности позволяют осуществлять направленный синтез новых неорганических материалов с заданными свойствами для их использования в качестве ингибиторов коррозии металлов, компонентов смазывающе-охлаждающих жидкостей, удобрений и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М., 1982. 680 с.
2. Шевченко Н. П. Исследование процесса гидролитического расщепления ультрафосфатов кальция. Дисс. ... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1974. 176 с.
3. Фишбейн О. Ю. Антифрикционные композиции на основе мономерных и полимерных фосфатов. Дисс. ... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1992. 166 с.
4. Бекенова Г. Б., Капралова В. И., Фишбейн О. Ю., Джусипбеков У. Ж., Кабдрахимов А. А. Синтез и свойства модифицированных ультрафосфатов кальция. Алматы, 2000. 72 с.

*Сергей Витальевич КЕРТМАН —
доцент кафедры неорганической
и физической химии химического
факультета, кандидат химических наук;
Владимир Владимирович МАРШИНИН —
аспирант кафедры неорганической
и физической химии
химического факультета*

УДК 541.18

ВЛИЯНИЕ ТРИЛОНА Б НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОАЛЮМОКРЕМНЕЗЕМНОГО СОРБЕНТА

АННОТАЦИЯ. Предложен новый способ увеличения сорбционной емкости органо-минеральных сорбентов на основе торфа. На примере гуминоалюмокремнеземного сорбента показана возможность применения трилона Б для увеличения сорбционной емкости сорбента по отношению к ионам меди. Влияние трилона Б на